

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3926253 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 39 26 253.7
㉑ Anmeldetag: 9. 8. 89
㉒ Offenlegungstag: 14. 2. 91

⑥1 Int. Cl. 5:
C11D 17/00
C 11 D 11/00
// (C11D 17/00,3:37,
1:60,1:02,1:38,1:88,
3:12,3:43,3:395,3:386,
3:50,3:04)B01J 2/20

DE 3926253 A1

㉗ Anmelder:
Henkel KGaA, 4000 Düsseldorf, DE

㉘ Erfinder:
Carduck, Franz-Josef, Dr., 5657 Haan, DE;
Pawelczyk, Hubert, Dr.; Rähse, Wilfried, Dr., 4000
Düsseldorf, DE; Jacobs, Jochen, Dr., 5600
Wuppertal, DE; Smulders, Eduard, Dr., 4010 Hilden,
DE; Vogt, Günther, Dr., 4154 Tönisvorst, DE

⑤4 **Verdichtete Wasch- und Reinigungsmittel in Granulatform, Verfahren zu ihrer Herstellung und Anwendung des Verfahrens zur Gewinnung lagerstabil rieselfähiger Waschmittel-Konzentrate**

Verdichtete Feststoff-Granulate vorbestimmter Teilchengröße werden aus Gemischen von wenigstens anteilsweise festen feinteiligen Inhaltsstoffen von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln durch Aufarbeiten des gegebenenfalls eingemischte flüssige Inhaltsstoffe enthaltenden Feststoffgemischs unter Zusatz von wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln zu einer homogenen, formgebend verpreßbaren Masse erhalten. Diese Masse wird über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension strangförmig verpreßt, die austretenden verdichteten Materialstränge werden auf die vorbestimmte Granulatdimension gebracht und gewünschtenfalls werden die noch plastischen Granulatteilchen formgebend abgerundet, bevor sie erforderlichenfalls mit weiteren Wirkstoffen versetzt und/oder zum kornförmigen rieselfähigen Granulat aufgetrocknet werden. Das Verfahren eignet sich zur Herstellung lagerstabiler verklebungsfreier Hochkonzentrate für Textilwaschmittel sowie Wasch- und/oder der Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe in schütt- und rieselfähiger verdichteter Granulatform.

DE 3926253 A1

Beschreibung

Auf dem Gebiet feinteiliger fester und rieselfähiger Wasch- und Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe, insbesondere auf dem Gebiet der pulverförmigen Waschmittel für Textilien, besteht derzeit ein Trend zur Herstellung von Produkten mit erhöhten Pulverschüttgewichten. Neuere Handelsprodukte dieser Art besitzen derzeit Schüttgewichte im Bereich von etwa 700 g/l. Diese Anhebung der Schüttgewichte steht im Zusammenhang mit Forderungen des Umweltschutzes nach geringerem Verpackungsanteil. In die gleiche Richtung zielen Bestrebungen Wasch- und Reinigungsmittel — und auch hier wieder gerade Textilwaschmittel — in Form stärker aufkonzentrierter Gemische von Inhaltsstoffen anbieten zu können. Zunächst scheint sich hier die Reduzierung von Stellmitteln in den Konzentraten als unnötige Salzfracht anzubieten. Eine Problemlösung auf diesem Weg ist jedoch nicht ohne weiteres möglich. Voraussetzung für solche Rezepturabwandlungen ist begreiflicherweise, daß einerseits die jeweils geforderten wasch- und reinigungs-technischen Anforderungen gegenüber den heute üblichen Produkten des Marktes wenigstens erhalten bleiben, andererseits aber auch die Gewährleistung der lagerstabil schütt- und rieselfähigen Zubereitungsformen der Waschmittel. Die Erfüllung dieses Anforderungsprofils wirft nicht unbeträchtliche technologische Probleme auf.

Aus dem einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik sind insbesondere Granulate mit einem Gehalt an Trägersubstanzen und daran adsorbierten flüssigen oder pastenförmigen Tensiden, insbesondere entsprechenden nichtionischen Tensiden bekannt. Zu ihrer Herstellung wurden Verfahren entwickelt, bei denen das flüssige bzw. geschmolzene nichtionische Tensid auf ein zuvor sprühgetrocknetes Pulver aufgesprüht oder mit einer pulverförmigen Trägersubstanz unter granulierenden Bedingungen vermischt wird. Als Trägersubstanz werden lockere, insbesondere sprühgetrocknete wasserlösliche Salze bzw. Salzgemische des Waschmittelbereiches — beispielsweise Phosphate, Silikate und/oder Perborate — ebenso vorgeschlagen wie die wasserunlöslichen Verbindungen, beispielsweise Zeolithe, Bentonite und/oder feinstteiliges Siliciumdioxid. Saugfähige Trägerkörner dieser Art, die insbesondere zur Adsorption von nichtionischen Tensiden entwickelt worden sind und zumeist durch Sprühtrocknung hergestellt werden, sind beispielsweise beschrieben in den US-PS 38 49 327, 38 86 098, 38 38 027 sowie 42 69 722. Die US-PS 47 07 290 beschreibt ein körniges Adsorptionsmittel, das in der Lage sein soll, hohe Anteile an flüssigen bis pastösen Waschmittelbestandteilen aufzunehmen und durch Sprühtrocknung hergestellt wird. In der Praxis hat sich gezeigt, daß Produkte dieser Art Schwierigkeiten im Verlauf der Einspülphase zeigen können, sie lösen sich nicht vollständig und hinterlassen Rückstände. Ein derart verschlechtertes Einspülverhalten zeigen nicht nur die betreffenden Partikel selbst, sie können auch Einfluß auf die Löslichkeit bzw. das Einspülverhalten der übrigen pulverförmigen Waschmittelkomponenten ausüben. Die Folge ist, daß ein an sich gut einspülbares Pulvergemisch insgesamt schlecht einspülbar wird, wenn es zusätzlich derartige Pulverkomponenten in dem Gemisch enthält. Weitere Vorschläge dieser Art finden sich beispielsweise in der DE 34 44 960 A1 und der EP 1 49 264.

Alle diese Vorschläge sind vergleichsweise aufwendig. Zunächst wird ein wäßriger Slurry der Trägersubstanz hergestellt, der dann durch Sprühtrocknung in ein körniges poröses Vorprodukt überführt werden muß. In einer zweiten Verfahrensstufe werden die Trägerkörner mit der Flüssigkomponente, insbesondere nichtionischem Tensid besprüht. Das Eindiffundieren des nichtionischen Tensides erfolgt mit Verzögerung und Adsorbate mit hohem Anteil an nichtionischen Tensiden sind erst nach einer gewissen Behandlungs- und Ruhezeit hinreichend rieselfähig. Geht man hingegen von pulverförmigen Vorprodukten aus, beispielsweise von feinkristallinen Zeolithen oder kristallinen wasserlöslichen Trägersalzen und behandelt diese mit flüssigen oder geschmolzenen nichtionischen Tensiden unter granulierenden Bedingungen so werden meist Granulate mit sehr ungleichem Kornspektrum und verminderten Rieseigenschaften erhalten. Vor allen Dingen ist aber das Aufnahmevermögen derartiger Granulate für nichtionische Tenside vergleichsweise beschränkt, wenn nicht wesentliche Stoffeigenschaften, insbesondere die gute Rieselfähigkeit, verlorengehen sollen.

Die Lehre der vorliegenden Erfindung geht demgegenüber von einer neuen technologischen Konzeption für die Lösung der hier gegebenen Problemstellung aus. Die Erfindung will dabei einerseits die Herstellung von festen gut rieselfähigen und in ihrer speziellen Formgestaltung vorherbestimmbaren Granulaten der Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln ermöglichen, wobei gleichzeitig die Einstellung deutlich erhöhter Schüttgewichte zugänglich werden soll. Zusätzlich und in Verbindung mit dieser Aufgabe will die Erfindung aber auch einen weiteren Problembereich, insbesondere aus dem Gebiet der lagerstabil rieselfähigen Wasch- und Reinigungsmittel, insbesondere für Textilien besser erschließen. Hier soll insbesondere der Zugang zu schütt- und rieselfähigen Waschmittel-Konzentraten eröffnet werden, die auch bei Lagerung über längere Zeiträume und unter erschwerten Lagerbedingungen ihre Rieselfähigkeit beibehalten.

Die Erfindung will insbesondere Textilwaschmittel in Granulatform zur Verfügung stellen, die sich bei Schüttgewichten bis zu etwa 1000 g/l durch eine vorherbestimmbare einheitliche oder uneinheitliche Form des Granulatkorns bei guter Rieselfähigkeit auszeichnen und im praktischen Einsatz problemlos gegen die heute und in der jüngeren Vergangenheit üblichen Textilwaschmittelpulver ausgetauscht werden können. Die Erfindung erfaßt dabei mit ihren auf neuartige Weise hergestellten Granulaten sowohl den Bereich gebrauchsfertiger Mehrstoffgemisch der angegebenen Einsatzzwecke in Form einheitlich abgemischter Granulatkörner als auch Teilprodukte für das angesprochene Einsatzgebiet, die zur Rezepturvervollständigung noch der Abmischung mit weiteren Bestandteilen des jeweils betroffenen Wasch- und/oder Reinigungsmittels bedürfen. Die Erfindung erfaßt in einer besonderen Ausführungsform insbesondere auch solche Abmischungen der nach dem im folgenden geschilderten erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate und nachträglich darauf aufgebracht oder mit den Granulaten vermischter weiterer Wirkstoffkomponenten der jeweiligen Gesamt Rezeptur.

Kern der erfindungsgemäßen Lehre ist das im nachfolgenden geschilderte Granulationsverfahren, in dem feinteilige feste und gewünschtenfalls anteilsweise auch flüssige Inhaltsstoffe der jeweiligen Gesamt Rezeptur zum verdichteten Granulat in neuartiger Weise aufgearbeitet werden.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform das neue Verfahren zur Herstellung von verdichteten Feststoff-Granulaten vorbestimmter Teilchengröße aus Gemischen wenigstens teilweise fester feinteiliger Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln für Haushalt und Gewerbe, insbesondere Waschmitteln für die Textilwäsche. Das neue Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das gegebenenfalls eingemischte flüssige Inhaltsstoffe enthaltende Feststoffgemisch unter Zusatz von wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln zu einer homogenen, formgebend verpreßbaren Masse aufarbeitet, diese Masse über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension strangförmig verpreßt, die austretenden verdichteten Materialstränge auf die vorbestimmte Granulatdimension ablängt und gewünschtenfalls die noch plastischen Granulatteilchen formgebend abrundet und zum kornförmigen rieselfähigen Granulat auf trocknet. Erforderlichenfalls können die primär gebildeten noch plastischen Granulatteilchen vor, während und/oder nach ihrer Abrundung mit weiteren Wirkstoffen beaufschlagt werden, insbesondere kann aber auch das zum kornförmigen rieselfähigen Granulat aufgetrocknete Material mit solchen zusätzlichen Komponenten beaufschlagt und/oder abgemischt werden. Hierbei ist es möglich, diese zusätzlichen Komponenten im wesentlichen gleichmäßig auf die Oberfläche des erfindungsgemäßen kornförmigen Granulats aufzutragen und/oder diese Zusatzkomponenten ihrerseits in Partikelform — beispielsweise ebenfalls in Granulatform — in das erfindungsgemäß ausgebildete granulatförmige Gut einzumischen.

Die Erfindung betrifft in weiteren Ausführungsformen die nach der erfindungsgemäßen Konzeption hergestellten verdichteten und insbesondere gut rieselfähigen Granulate der geschilderten Art sowie den Einsatz dieser Granulate in Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere in Waschmitteln für Textilien. Schließlich betrifft die Erfindung in einer weiteren Ausführungsform aber auch die Anwendung des geschilderten Granulativverfahrens zur Herstellung im wesentlichen verklebungsfreier schütt- und rieselfähig lagerstabiler Wasch- und Reinigungsmittel-Konzentrate, insbesondere entsprechender Hochkonzentrate für Textilwaschmittel mit deutlich überhöhtem Gehalt an Waschmittelinhaltsstoffen, insbesondere an waschaktiven Tensidverbindungen, die üblicherweise zu unerwünschter Erweichung und/oder Verklebung des partikelförmigen Gutes führen.

Der Kern des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Granulatherstellung liegt in der gezielten Zubereitung und Umwandlung eines feinteiligen feste, gewünschtenfalls auch begrenzte Mengen an flüssigen Komponenten enthaltenden Wirkstoffgemisches zu einer homogenen, plastifizierten und kohärenten, bei Anwendung hoher Drücke verpreßbaren Masse unter Einsatz ausgewählter Plastifizier- und/oder Gleitmittel. Diesen Hilfsmitteln kommt im Rahmen der Erfindung polyfunktionelle Bedeutung zu. Bei der Granulatherstellung ermöglichen sie die Ausbildung der Granulatrohlinge und deren gewünschtenfalls anschließende formgebende Weiterverarbeitung, insbesondere unter Abrundung des primär entstandenen Granulatkorns. Nach Auftrocknung der Granulate tragen diese Plastifizier- und Gleitmittel in einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung ihrerseits zur Stabilität des Granulatkorns bei, sie bewahren seine vorbestimmte Raumform insbesondere bei der gegebenenfalls erforderlichen Abmischung mit weiteren Bestandteilen, bei der Abfüllung, beim Transport und der Lagerung des kornförmigen Gutes und verhindern insbesondere die Bildung unerwünschter staubförmiger Anteile. Im praktischen Einsatz des körnigen Wasch- bzw. Reinigungsmittels ermöglichen sie dann allerdings umgekehrt wieder die rasche Auflösung des körnigen Gutes, wobei in einer wichtigen Ausführungsform der Erfindung dieser Lösungs-, Emulgierungs- bzw. Dispergierungsschritt im Einsatz durch die erfindungsgemäß eingesetzten Plastifizier- und Gleitmittel gerade begünstigt wird. Schließlich kann in besonders wichtigen Ausführungsformen der Erfindung den hier diskutierten Hilfsstoffen des erfindungsgemäßen Verfahrens Eigenwirkung im Wasch- bzw. Reinigungsprozeß und insbesondere in der Interaktion mit den weiteren Mischungskomponenten der Wasch- und/oder Reinigungsmittel zukommen.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Plastifizier- und/oder Gleitmittel pastöse bis fließfähige Zubereitungen auf Basis wasserlöslicher bzw. wasseremulgierbarer Polymerverbindungen und/oder auf Basis tensidischer Komponenten einsetzt, wobei jeweils entsprechende wäßrige und/oder wassermischbare Zubereitungen besonders bevorzugt sind.

Wasch- und Reinigungsmittel, gleichgültig ob sie für die Textilwäsche, für die Reinigung von harten Oberflächen, im Haushalt, im Gewerbe oder im technischen Einsatz verwendet werden, sind stets durch die Kombination grundlegender Inhaltsstoffe gekennzeichnet. Eine Klasse dieser in der Regel vorhandenen Inhaltsstoffe sind die tensidischen Komponenten, die im allgemeinen in Form ausgewählter und dem jeweiligen Einsatzzweck angepaßter Tensidkombinationen Verwendung finden. Die Erfindung macht sich in der hier betroffenen Ausführungsform die Tatsache zunutze, daß insbesondere hochkonzentrierte wäßrige Abmischungen solcher Tenside bzw. Tensidgemische ein Zustandsbild zeigen, das als pastenförmige oder gelartige Zubereitungsform mit Schmiercharakter bezeichnet werden kann. Diese plastifizierende und gleichzeitig gleit- bzw. schmiermittelartige Zustandsform wäßriger konzentrierter Tensidabmischungen kann wirkungsvoll zur Herstellung der Massenbeschaffenheit eingesetzt werden, wie sie unter Einsatz hoher Drücke zur formgebenden Verpressung des als Feststoffgemisch erscheinenden Wirkstoffgemisches in den ersten Verfahrensstufen der Homogenisierung und der formgebenden Verpressung sowie in der Ausbildung der plastifizierten Granulatrohlinge benötigt wird. Beim Auftrocknen bilden die so eingetragenen Tenside bzw. Tensidanteile bindemittelartig wirkende Deck- und Zwischenschichten aus, die mitverantwortlich für den Kornzusammenhalt sind. Im praktischen Einsatz des kornförmigen Gutes in insbesondere wäßrigen Flüssigphasen beschleunigen und begünstigen diese Tenside dann aber wieder den raschen Kornzerfall unter Auflösung, Emulgierung und/oder Dispergierung der kornbildenden Feinsteile.

Ebenso wie der Einsatz von tensidischen Komponenten ist die Mitverwendung von Polymerverbindungen in zahlreichen Wasch- und Reinigungsmitteln selbstverständliches technisches Handeln. Auf dem Gebiet der Textilwaschmittel können Polymerverbindungen beispielsweise als Gerüstsubstanzen mit der Fähigkeit zur Bindung von Wasserhärte Verwendung finden. Ein Beispiel hierfür sind die heute in nicht unbeträchtlichem

Ausmaß eingesetzten Polymerverbindungen mit einem Gehalt an Carboxylgruppen, die auch in Salzform z. B. als Alkalisalz vorliegen können. Als Beispiele seien die Natrium- oder Kaliumsalze homopolymerer und/oder copolymerer Carbonsäureverbindungen genannt. Geeignete Homopolymere sind etwa Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und Polymaleinsäure. Geeignete Copolymere sind beispielsweise solche der Acrylsäure, Methacrylsäure bzw. Copolymere der Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure mit Vinylethern, Vinylestern und/oder anderen Comonomeren wie Acrylamid, Methacrylamid, Ethylen, Propylen oder Styrol. Aber auch für ganz andere Einsatzzwecke beispielsweise zur Verbesserung des Schmutztragevermögens einer wäßrigen Waschlöffel, werden Polymerverbindungen in Wirkstoffmischungen der hier betroffenen Art regelmäßig eingesetzt. Beispiele hierfür sind die Carboxymethylcellulose (CMC) und/oder Methylcellulose (MC).

Insbesondere hochkonzentrierte Zubereitungsformen solcher in der Regel wasserlöslicher, wasseremulgierbarer und/oder wasserdispersierbarer Polymerverbindungen zeichnen sich ebenso wie die zuvor erörterten tensidischen Zubereitungen durch einen ausgeprägten Schmiercharakter aus, der in den Verfahrensstufen der Homogenisierung, der Verdichtung unter Einsatz hoher Drücke, der formgebenden Verpressung und der gewünschtenfalls anschließenden Abrundung die entscheidende Verarbeitungshilfe gibt. Gleichzeitig trocknen dann aber auch diese Polymerkomponenten bei der abschließenden Ausbildung des rieselfähigen Gutes zu Polymerfilmen auf, die einerseits den Zusammenhalt der Kornform fördern, andererseits bei Zugabe in insbesondere wäßrige Medien leicht wieder in den Zustand der Lösung bzw. Emulgierung und/oder Dispergierung übergehen.

Vergleichbare Zustandsbilder in den unterschiedlichen Stufen des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. des Einsatzes der erfindungsgemäß hergestellten Granulatkörner zeigen aber nicht nur die üblicherweise in Wasch- und/oder Reinigungsmitteln eingesetzten Polymerverbindungen. Die Praxis kennt zahlreiche natürliche und/oder synthetische Polymertypen, die hier ebenso Verwendung finden können und letztlich den Wasch- und/oder Reinigungsprozeß nicht nachteilig beeinflussen. Lediglich als Beispiele seien hier Gelatine und/oder Stärke bzw. ihre Derivate als Naturstoff bzw. halbsynthetisches Material oder Polyvinylalkohol als rein synthetisches Polymermaterial genannt.

Die als Hilfsstoffe eingesetzten Gleit- und/oder Plastifizierungsmittel können ihrerseits bei Raumtemperatur fließfähig, gelartig oder pastös sein, ohne daß die Mitverwendung einer zusätzlichen Flüssigphase erforderlich ist. Beispiele hierfür sind zahlreiche Typen der in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten nichtionischen Tensidverbindungen. Geeignet sind vor allen Dingen aber Plastifizier- und/oder Gleitmittelzubereitungen, die unter Mitverwendung begrenzter Mengen an Hilfsflüssigkeiten hergestellt worden sind. Als Flüssigphasen kommen Wasser und/oder organische Flüssigphasen in Betracht, wobei bevorzugt Komponenten der zuletzt genannten Art wasserlöslich bzw. wassermischbar sein können. Aus Gründen der Verfahrenssicherheit kann es zweckmäßig sein, vergleichsweise hochsiedende organische Flüssigkomponenten anstelle oder zusammen mit Wasser einzusetzen. Beispiele hierfür sind höher siedende gegebenenfalls polyfunktionelle Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen.

Die als Gleit- und/oder Plastifizierungsmittel eingesetzten Tenside und/oder Polymerverbindungen werden zweckmäßigerweise in derart konzentrierter Form in das Verfahren eingebracht, daß die angestrebte Gutbeschaffenheit der plastischen, gleitend verpreßbaren Masse schon mit geringen Mengen dieser Hilfskomponenten eingestellt werden kann. Geeignet sind insbesondere wenigstens etwa 30 gew.-%ige, vorzugsweise wenigstens etwa 40 gew.-%ige Tensidpasten bzw. -gele, wobei in besonders wichtigen Ausführungsformen solche Tensidzubereitungen mit einem Tensidgehalt von wenigstens etwa 50 Gew.-% Verwendung finden. 50- bis 70 gew.-%ige insbesondere wäßrige Tensidgele bzw. Tensidpasten schaffen häufig eine besonders geeignete Zustandsform für die unterschiedlichen Materialbeanspruchungen bzw. -anforderungen in den aufeinanderfolgenden Verfahrensschritten.

Werden aus Gründen der hinreichenden Durchfeuchtung des zu granulierenden Gutes geringfügig größere Flüssigkeitsmengen benötigt, so ist es im allgemeinen zweckmäßig, diese zusätzlichen Anteile als solche dem zu granulierenden Gut zuzumischen und nicht etwa die als Gleitmittel eingesetzte Tensid- bzw. Polymerkomponente stärker zu verdünnen. Die Einführung solcher zusätzlichen Flüssigkeitsmengen kann vor, während oder nach der Einarbeitung der Gleitmittelkomponente erfolgen, bevorzugt kann der Zusatz vor der Einarbeitung des als Gleitmittel wirksamen Mischungsanteiles sein. Auf jeden Fall sind im erfindungsgemäßen Plastifizier- und Verarbeitungsverfahren vergleichsweise geringe Mengen der Flüssigphase nötig, so daß dementsprechend die abschließende Auftrocknung des Granulatkornes erleichtert ist.

In der Durchführung des Verfahrens der Erfindung werden den zum Granulat aufzuarbeitenden Ausgangsstoffen bzw. Stoffgemischen die plastifizierenden Hilfsmittel und gegebenenfalls zusätzlich geringe Flüssigkeitsanteile in solcher Menge zugesetzt, daß zunächst beim einfachen Vermischen eine rieselfähige pulverartige Struktur erhalten bleibt. Erst bei der intensiven Homogenisierung des Stoffgemisches unter Einsatz vergleichsweise hoher Drücke, beispielsweise mittels Verkneten, tritt eine Verdichtung des Mehrstoffgemisches auf, und es wird insbesondere mittels Verkneten im Mehrstoffgemisch die formgebend verpreßbare Beschaffenheit eingestellt. Gleichzeitig wird dadurch die Schneidfähigkeit der homogenisierten Masse sichergestellt. Dabei werden die befeuchtenden und plastifizierenden Gutanteile so beschränkt, daß eine Verklebung der primär anfallenden Granulatformlinge miteinander vor ihrer Weiterverarbeitung sicher verhindert werden kann. Einzelheiten dazu werden nachfolgend noch angegeben.

Ein wesentliches Element der erfindungsgemäßen Lehre liegt in der nachfolgenden Elementenkombination: Vergleichsweise beschränkte Mengen an Flüssigphase(n) kommen zum Einsatz. Das Stoffgemisch wird dann aber unter Anwendung vergleichsweise hoher Drücke so intensiv durchmischt und verknetet, daß das zuvor noch trocken erscheinende Stoffgemisch zur verdichteten plastifizierten und formgebend verpreßbaren Masse aufgearbeitet ist. Das äußere Erscheinungsbild dieses Verarbeitungsschrittes ähnelt etwa der plastifizierenden Aufarbeitung von Kautschuk enthaltenden Stoffmischungen oder auch der Plastifizierung von Kunststoffgranu-

laten zur formgebend verpreßbaren Masse. Ebenso wie dort kann auch in der erfindungsgemäß vorgenommenen Homogenisierung und Verdichtung des primär anfallenden trocken erscheinenden Stoffgemisches zur formgebend verpreßbaren Masse eine beschränkte Steigerung der Massetemperatur unterstützend wirken. Die Fähigkeit der beschränkten Flüssiganteile im Stoffgemisch zur erweichenden Plastifizierung nehmen mit steigender Temperatur zu. Der intensive Vermischungsvorgang beispielsweise durch Verkneten kann aus sich heraus zur gewünschten Temperatursteigerung führen. Erforderlichenfalls kann aber auch zusätzlich eine gezielte Temperaturregulierung von außen vorgenommen werden. Primär wird allerdings dieser angestrebte Zustand durch die im Stoffgemisch insgesamt zum Einsatz kommenden Flüssiganteile und durch die Wasseraufnahmefähigkeit der feinstteiligen festen Mischungskomponenten bestimmt. Im allgemeinen gilt, daß hochkonzentrierte Tensidpasten bzw. -gele oder auch die zuvor erwähnten hochkonzentrierten, insbesondere wäßrigen Polymerzubereitungen in Mengen nicht über etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise von höchstens etwa 10 Gew.-% — bezogen jeweils auf die Gesamt Mischung — eingesetzt werden. Deutlich niedrigere Mengen beispielsweise an Tensidpaste führen bereits zu guten Ergebnissen, beispielsweise im Bereich der Herstellung von Textilwaschmitteln. So kann etwa ein Einsatzgemisch aus Turmpulver/Trägerbead mit oder ohne Zusatz von Natriumperborat (Monohydrat und/oder Tetrahydrat) unter Zusatz von 2 bis 5 Gew.-% Wasser und 4 bis 8 Gew.-% einer 55- bis 60%igen ABS-Paste zu einer Masse geeigneter Konsistenz für die formgebende Weiterverarbeitung aufbereitet werden.

Das Verarbeitungsverfahren stellt sich im einzelnen wie folgt dar:

Zunächst wird in an sich bekannter Weise ein Vorgemisch der festen und der gegebenenfalls mitverwendeten beschränkten Anteile an Flüssigkomponenten hergestellt. So können auf dem Wege der Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver aber auch ganz einfach die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als Reinstoffe in feinteiligem Zustand miteinander vermischt werden. Je nach Gutbeschaffenheit wird die benötigte Menge an Flüssigphase und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizier- und Gleitmittel als bevorzugt wäßrige Paste bzw. Gel eingemischt. Gewünschtenfalls können jetzt auch noch weitere Feststoffkomponenten der Vormischung zugegeben werden. Die Gesamtmasse wird kurz nachgemischt, wobei die jeweiligen Stoffanteile so gewählt sind, daß ein bevorzugt rieselfähiges Vorgemisch anfällt, das zur Beschickung einer Homogenisieranlage geeignet ist.

Als Homogenisiervorrichtung werden bevorzugt Knetter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Knetter gewählt. Es kann dabei zweckmäßig sein, in diesem Schritt der Homogenisierung das zu verpressende Gut auf mäßige Temperaturen, beispielsweise auf 45 bis 60°C einzustellen. Unter der Schereinwirkung der Knetvorrichtung wird das Vorgemisch verdichtend plastifiziert und unmittelbar anschließend durch Lochdüsen zu feinen Strängen verpreßt. Diese Stränge werden im Ausmaß ihrer Ausbildung zu Rohgranulaten der gewünschten Teilchendimension zerschnitten bzw. zerteilt. Zur Durchführung dieses Verfahrensschrittes sind erfindungsgemäß insbesondere 2 Verfahrensmöglichkeiten geeignet:

In der ersten Ausgestaltung wird das rieselfähige Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Knetter/Extruder zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur beispielsweise also auf ca. 45 bis 50°C aufgeheizt sind. Unter Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch verdichtet, plastifiziert und anschließend durch die Extruder-Kopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen extrudiert, die nach dem Düsenaustritt mittels eines rotierenden Abschlagmessers zu zylindrischen Pellets zerkleinert werden. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangschnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßigen vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Absolute Teilchengrößen können beispielsweise im Bereich von einigen Zehntel Millimeter, beispielsweise etwa 0,3 mm bis zu 1 bis 2 cm liegen, wobei allerdings im allgemeinen der Bereich bis höchstens etwa 1 cm, vorzugsweise bis höchstens etwa 0,8 cm Teilchendurchmesser bevorzugt ist. Wichtige Ausführungsformen der Erfindung sehen hier die Herstellung von einheitlichem Granulatkorn mit Durchmessern im mm-Bereich beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm vor.

Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen Rohgranulatkorns liegt in der hier dargestellten Ausführungsform vorzugsweise im Bereich von ca. 1 und kann zweckmäßigerweise eher etwas unter der Zahl 1 liegen.

Durch Schockkühlung der strangförmig aus der Lochplatte austretenden Masse und insbesondere durch Einblasen von Kaltluft in den Granulier-Messerbereich wird das Granulat wenigstens oberflächlich partiell abgekühlt — beispielsweise auf Temperaturen von ca. 40 bis 45°C — gleichzeitig findet eine partielle Entfernung von Oberflächenwasser der gebildeten Pellets statt. Auf diese Weise kann das Verkleben der noch plastifizierten Pellets in diesem Verfahrensschritt sicher verhindert werden.

Die in dieser Weise gebildeten Pelletrohlinge können als solche einem Trocknungsschritt beispielsweise einem Wirbelschichttrockner zugeführt werden, in dem bei mäßig angehobenen Zulufttemperaturen, insbesondere im Bereich von etwa 75 bis 80°C entsprechend mäßige Produkttemperaturen von beispielsweise ca. 55 bis 60°C eingestellt, aber dann auch nicht überschritten werden. Nach hinreichender Trocknung erfolgt die Abkühlung des Produkts beispielsweise mit Kaltluft.

Bevorzugt wird allerdings das noch plastische feuchte Rohgranulat zunächst einem weiteren f rmgeliebenden Verarbeitungsschritt zugeführt. Hierbei werden die am Rohgranulat vorliegenden Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Durch Mitverwendung geringer Mengen an Trockenpulver in dieser Stufe der abschließenden f rmgeliebenden Verarbeitung läßt sich ein unerwünschtes Verkleben der Granulatkörner miteinander vor ihrer abschließenden Trocknung mit Sicherheit ausschließen. Für Wasch- und Reinigungsmittel geeignete Trockenpulver können

pulverförmige Wertstoffe oder auch entsprechende Inertstoffe sein. Ein in diesem Zusammenhang besonders geeigneter Wertstoff sind beispielsweise Zeolithpulver in Waschmittelqualität, beispielsweise entsprechendes Zeolith NaA-Pulver.

Diese abschließende Formgebung am noch feuchten Granulat aus der Extrudergranulierung kann in markt-gängigen Rondiergeräten chargenweise bzw. kontinuierlich erfolgen. Geeignet sind beispielsweise entsprechende Rondiergeräte mit rotierender Bodenscheibe, wobei durch Variation der Granulat-Verweilzeit im Rondiergerät und/oder der Rotationsgeschwindigkeit der Gerätescheibe der gewünschte Abrundungsgrad eingestellt werden kann.

Auch das derart abschließend geformte Granulat Korn wird dann wie zuvor beschrieben der Trocknung beispielsweise in einem Wirbelschichttrockner zugeführt. Das anfallende sehr staubarme Produkt kann schließlich noch zur Entfernung geringer mitgebildeter Grobanteile klassiert, beispielsweise abgesiebt werden. Der erfindungsgemäß einzustellende Gutkornanteil liegt dabei in aller Regel oberhalb 90%, vorzugsweise oberhalb 95% des granulierten Materials.

Noch fehlende, beispielsweise empfindliche, insbesondere temperaturempfindliche Rezepturbestandteile können dem Granulat nach dessen Bildung zugegeben, z. B. aufgesprüht und/oder als getrennt ausgebildetes Korn unter Ausbildung eines Mehrkorngutes zugemischt werden. Das Granulat Korn kann damit auch nur einen Anteil — vorzugsweise den wenigstens überwiegenden Anteil — der fertigen Wasch- und/oder Reinigungsmittel ausmachen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist allerdings nicht auf die Verarbeitung des plastifizierten Rohmaterials über Extruderschnecken und im Extruderkopf angeordnete Lochplatten eingeschränkt. Auch durch übliche Pelletpressen und ähnliche Granulier-Einrichtungen lassen sich erfindungsgemäß plastifizierte, verdichtete und homogenisierte Stoffgemische zu kornförmigem Gut granulieren. Hierbei fällt dann gegebenenfalls ein kornförmiges Gut eher zylindrischer Form und/oder uneinheitlicher Teilchengröße an, das als solches getrocknet oder ebenfalls zunächst einer weiterführenden formgebenden Verarbeitung zugeführt und dann getrocknet werden kann.

Die Materialdichten im Korn und damit auch das Schüttgewicht des Granulats werden durch die bei dem Verpressen des homogenisierten Materials durch die Lochplatten eingesetzten Arbeitsdrücke maßgeblich mitbestimmt. Durch Aufbau einer hinreichend verdichteten Grundstruktur in der zu verpressenden Masse und Einsatz entsprechend hoher Drücke lassen sich z. B. bei üblichen Textilwaschmittel-Rezepturen Schüttgewichte deutlich oberhalb 700 g/l, vorzugsweise oberhalb 750 g/l und insbesondere im Bereich von etwa 800 bis annähernd 1000 g/l verwirklichen. So sind auf der Basis handelsüblicher Textilwaschmittelformulierungen Schüttgewichte im Bereich von 850 bis 970 g/l bei gleichzeitig guter Rieselfähigkeit und einer bevorzugt homogenen einheitlichen kugelförmigen Kornstruktur einstellbar. In ähnlichen Ansätzen sind rieselfähige Granulate im Trockenzustand mit einheitlichen Schüttgewichten von 950 bis 970 g/l bei einer durchschnittlichen Teilchengröße der kugelförmigen Granulate im Bereich von etwa 1 mm verwirklicht worden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich durch einen sehr geringen Rückgut-Anteil aus. Der Rückgut-Anteil nach der Siebung des zuvor beschriebenen Rohgranulats über ein 1,6-mm-Sieb lag jeweils im Bereich von höchstens 3%. Analog zur konventionellen Waschmittelaufbereitung können die restlichen empfindlichen Rezepturbestandteile — beispielsweise Aktivatoren für Bleichmittel Enzyme, Entschäumer insbesondere Silikonentschäumer, Parfüm und dergleichen — dem Rohgranulat zugesetzt werden. Selbst dann werden noch immer Waschmittellendprodukte mit Schüttgewichten im Bereich von etwa 900 g/l erhalten.

Die anwendungstechnischen Eigenschaften der Granulate, insbesondere also ihre Auflösecharakteristik, das Einspülverhalten und das Rückstandsverhalten entsprechen den Anforderungen. Das zuvor ausführlich geschilderte Extruder-Granulations-Verfahren zeichnet sich durch eine hohe Flexibilität aus.

Diese durch die erfindungsgemäße Technologie erhöhte Flexibilität bei der Herstellung fester, lagerstabil rieselfähiger Wasch- und/oder Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe zeigt sich in einer Mehrzahl weiterer Aspekte, auf die im folgenden kurz eingegangen sei.

Die erfindungsgemäß vorgesehene Verdichtung der zunächst eher noch pulverförmig erscheinenden Wirkstoffvormischung zur plastifizierten und formgebend verpreßbaren Masse unter Anwendung hoher Drücke bei der Homogenisierung und Verpressung führt nicht etwa nur zu den angestrebten erhöhten Schüttgewichten, gleichzeitig wird auch der folgende Effekt verwirklicht: Im Granulat Korn liegt das Wirkstoffgemisch in dichter Packung unzugänglich für eine unerwünschte Interaktion mit gegebenenfalls eingesetzten weiteren Bestandteilen des Gesamtmittels. Es eröffnet sich damit die Möglichkeit, jeweils ausgewählte und insbesondere miteinander verträgliche Mischungskomponenten in die verdichtete Granulatform zu überführen und diese Preßlinge zur Herstellung des Fertigproduktes mit anderen Bestandteilen des Gesamtprodukts zu vereinigen, ohne daß unerwünschte Reaktionen bei Lagerung und Vertrieb des Mittels zu befürchten wären.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung sieht die neue technische Lehre vor, Granulatsysteme einzusetzen, die eine Kombination von Preßlingen unterschiedlicher Zusammensetzung darstellen. Auf diese Weise gelingt die lagerstabile Vereinigung potentiell reaktiver oder zumindest nur begrenzt verträglicher Komponenten. Ein Beispiel hierfür sind übliche Textilwaschmittel, die in der neuen Aufbereitungsform jetzt jedoch wenigstens zwei Preßlingstypen in Mischung miteinander einsetzen. In einer ersten, beispielsweise kugelförmigen Granulattype wird die Bleichmittelkomponente, insbesondere kristallwasserhaltiges Perborat und Natriumcarbonat unter Mitverwendung eines Anteils der Plastifizier- und/oder Gleitmittel pelletiert, in einem getrennten zweiten Granulat Korn wird der als Waschmittelbuilder eingesetzte Zeolith, insbesondere Zeolith NaA in Waschmittelqualität mit dem Rest der Waschmittelbestandteile verpreßt. Die Lagerstabilität des Mischproduktes substantiell beeinflussende Interaktionen zwischen Perborat und Zeolith — wie sie in pulverförmigen Aufbereitungen zu berücksichtigen sind — sind auf diese Weise ausgeschlossen. Es leuchtet ein, daß von dieser Möglichkeit des Einsatzes von Granulatsystemen aus unterschiedlich zusammengesetzten Preßlingen

in nahezu beliebiger Kombination Gebrauch gemacht werden kann.

Hilfreich ist für die Verwirklichung gerade auch dieser Ausführungsformen der Sachverhalt, daß — ausgehend von einer nahezu trocken erscheinenden pulverförmigen Abmischung — lediglich durch Druckanwendung und gewünschtenfalls beschränkte, aber auf jeden Fall streng kontrollierbare Temperaturerhöhung beliebig zusammengesetzte Preßlinge herstellbar sind. Der erfindungsgemäß zum Einsatz kommende Druckbereich liegt üblicherweise bei wenigstens etwa 10 bar, vorzugsweise bei wenigstens etwa 25 bis 30 bar im Verdichtungs- und Extrusionsschritt. Drücke im Bereich von etwa 50 bis 150 bar oder auch noch höhere Drücke können hier besonders geeignet sein. Durchweg handelt es sich dabei aber um ein Arbeitsmittel, das für die Verarbeitung üblicher Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln für Haushalt und Gewerbe als unbedenklich anzusehen ist. Die sich daraus ableitenden Erleichterungen für die Kombination an sich reaktiver und/oder labiler Wirkstoffbestandteile mittels solcher Preßling-Systeme ist offensichtlich.

Die durch die Erfindung eröffnete Flexibilität und Erleichterung bei der Herstellung von Wirkstoffgemischen der hier betroffenen Art leitet sich aber auch aus ganz anderen Überlegungen ab. Zur Einstellung der unter Druck verdichtbaren Massebeschaffenheit sind beschränkte Flüssiganteile im System erforderlich. Insbesondere Wasser ist eine geeignete Hilfsflüssigkeit. Wenigstens ein Anteil dieser zur Verfahrensdurchführung notwendigen Wassermenge kann über die zu verdichtenden Komponenten, insbesondere die entsprechenden Feststoffkomponenten mit eingebracht werden. Am folgenden Beispiel wird diese Möglichkeit deutlich: Natriumzeolith NaA fällt bei seiner Herstellung als wasserhaltiger master batch an, der nach heute üblichen Verfahren der Herstellung von Textilwaschmitteln einer Trocknung, insbesondere der Sprühtrocknung unterworfen wird. Erfindungsgemäß wird es möglich, den Zeolith oder wenigstens Zeolithanteile in Form des nicht getrockneten master batch oder eines nur anteilsweise angetrockneten und damit lediglich beschränkt im Wassergehalt angereicherten Materials der Vormischung zuzuführen.

Aus wiederum einem ganz anderen Blickwinkel wird die jetzt schon mehrfach angesprochene Flexibilität des Verfahrens ersichtlich: Die erfindungsgemäßen Arbeitsschritte der Homogenisierung, der Verdichtung und der Verpressung des jeweils eingesetzten Wirkstoffgemisches benötigen nur sehr kurze Zeiträume. Üblicherweise werden Zeiträume im Minutenbereich, beispielsweise maximal 10 Minuten, vorzugsweise weniger als 5 Minuten und oft nicht mehr als 3 Minuten benötigt, um vom Vorgemisch bis zum verdichteten plastifizierten fertigen Granulatkorn zu kommen, das dann einer Auftrocknung bedarf. Wie eingangs geschildert, kann diese Auftrocknung durch eine Behandlung der Preßlinge mit beispielsweise erwärmter Luft erfolgen. Wenigstens anteilsweise ist aber auch die "innere Trocknung" der jeweiligen Stoffgemische wie folgt möglich: Durch Mitverwendung von feuchtigkeitsbindenden Mischungsbestandteilen im zu verdichtenden Gut kann in der kurzen Verarbeitungszeitspanne der plastifizierende Effekt der vorgelegten Flüssiganteile ausgenutzt werden, durch Bindung wenigstens substantieller Anteile dieser Flüssiganteile durch eingemischte Bestandteile findet dann die innere Trocknung statt, so daß die äußere Trocknung substantiell abgekürzt werden kann oder ganz entfällt. Geeignete Mischungskomponenten für eine solche innere Trocknung sind Bestandteile, die beispielsweise in der Lage sind, Wasser in Form von Kristallwasser zu binden. Auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittel bieten sich hier insbesondere beispielsweise Natriumsulfat und/oder Soda in wasserfreier oder wasserarmer Form oder aber auch ein von Kristallwasser anteilsweise befreiter Zeolith in Waschmittelqualität an.

Eine weitere Erleichterung und damit Flexibilisierung des Verfahrens kann in der folgenden Ausführungsform liegen: Die Bildung der als Plastifizier- und/oder Gleitmittel dienenden hochkonzentrierten Pasten von insbesondere tensidischen Mischungsbestandteilen kann in situ im zu verarbeitenden Mehrstoffgemisch erfolgen. Wichtig kann eine solche Ausführungsform insbesondere bei der Herstellung von Waschmittelkonzentraten mit deutlich erhöhtem Tensidgehalt werden, auf deren Herstellung im nachfolgenden eingegangen wird.

Die heute marktüblichen Textilwaschmittel in Form rieselfähiger Pulver und/oder Granulate enthalten in aller Regel eine Kombination von aniontensidischen und nichtensidischen Waschaktivkomponenten. Im allgemeinen machen die Aniontensidkomponenten den größeren Anteil und die Niotenside den kleineren Anteil des Tensidgemisches aus. Der Tensidgesamtgehalt für pulverförmige rieselfähige Haushaltswaschmittel liegt bei etwa 12 bis maximal 15 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Waschmittel. Das gilt auch für die heute auf dem Markt befindlichen Waschmittel erhöhter Schüttdichte. Dem gegenüber erlaubt die Erfindung die Anwendung des geschilderten Verfahrens zur Herstellung im wesentlichen verklebungsfreier schütt- und rieselfähig lagerstabiler Wasch- und Reinigungsmittel-Konzentrate, insbesondere entsprechender Hochkonzentrate für Textilwaschmittel mit deutlich überhöhtem Gehalt an waschaktiven Tensidverbindungen. So können Textilwaschmittelkonzentrate mit Tensidgehalten bis etwa 35 Gew.-% und vorzugsweise im Bereich von etwa 15 bis 25 Gew.-% hergestellt werden, ohne daß Verklebungen und/oder Produktverweichungen zu befürchten wären, wie sie in den marktgängigen pulverförmigen Abmischungen bei einer solchen Anhebung des Tensidgehaltes auftreten. Durch die Kombination der Maßnahmen der Verdichtung der Stoffgemische zu hohen Schüttgewichten und einer gleichzeitigen Anhebung der waschaktiven Inhaltsstoffe, insbesondere der Tenside in ihrem Mengenanteil im Waschmittelgemisch wird das Ziel raumsparender und verpackungsarmer Waschmittelzubereitungen optimal verwirklicht, ohne den Bereich rieselfähiger lagerstabiler und alle sonstigen Anforderungen erfüllender Waschmittelzubereitungen verlassen zu müssen.

Die Aufbereitung von Wasch- und Reinigungsmitteln im erfindungsgemäßen Verfahrenstyp der Granulation zur vorbestimmbaren Teilchengröße bringt eine Vielzahl von Vorteilen:

Es hat sich gezeigt, daß im erfindungsgemäßen Verfahren das Bleichmittel, insbesondere Natriumperborat in Form des Monohydrats und/oder des Tetrahydrats schon in der zu plastifizierenden und dann zu verpressenden Rohmasse mitverarbeitet werden kann, ohne daß substantielle Verluste an Perborat auftreten. Damit enthält jedes Granulatkorn den vorbestimmten Perboratanteil. Der Einsatz von Sprühturm-Pulvern mit variablen Zumischungen ist möglich. Auf der anderen Seite sind zur Herstellung der zu verpressenden Rohmassen weder Sprühturm-Pulver noch vorgebildete Pulver mit Bead-Struktur erforderlich. Der Einsatz bzw. Zusatz von

Schwerpulvern der einzelnen Rohstoffe ist nicht erforderlich. Die Verarbeitung der in Wasch- und Reinigungsmitteln üblicherweise eingesetzten Niotenside wird problemlos, die in der Sprühtrocknung hier üblicherweise auftretenden Pluming-Probleme entfallen. Die Niotenside werden durch Einarbeitung in das Stoffgemisch vor der Extrusion problemlos zugeführt, sie können hier sogar als hochkonzentriertes wäßriges Gel bzw. Paste wertvolle Verfahrenshilfe in der geschilderten Weise leisten.

Es wird die Herstellung von Waschmitteln mit erhöhtem Anteil beliebig ausgewählter Tenside bzw. Tensidmischungen möglich, die bisher nach dem Sprühturmverfahren nicht möglich gewesen ist. Die mögliche Einarbeitung von Entschäumern in flüssiger Form erspart ein Verfahren zur getrennten Herstellung von Entschäumer-Feststoffträger-Konzentraten. Dadurch entfällt die Zumischung von Entschäumer-Granulat bei der Waschmittelaufbereitung.

Durch Einsatz von Extruder-Düsenplatten mit frei wählbaren Lochdüsen-Durchmessern und Anpassung der Verarbeitungsdrücke besteht die Möglichkeit zur gezielten Produkthanpassung. Es können Schüttdichten im Rohgranulat beispielsweise bis zu 980 g/l eingestellt werden.

Die Erfindung betrifft in einer besonderen Ausführungsform Hochleistungs-Universalwaschmittel für Textilien, die in der neuen Angebotsform der gut rieselfähigen Granulate mit Schüttdichten oberhalb 750 g/l, insbesondere oberhalb 800 g/l beispielsweise im Bereich von 850 bis 950 g/l vorliegen und in einer besonders wichtigen Ausführungsform durch eine einheitliche Teilchenform und -größe gekennzeichnet sind. Die bevorzugte Teilchenform ist die Kugelform. Bevorzugte Teilchengrößen liegen hier im Bereich von etwa 0,5 bis 5 mm Kugeldurchmesser, insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 2 mm. Die Rezepturbestandteile können dabei nach Art und Menge den heute üblichen Hochleistungs-Textilwaschmitteln entsprechen. Im einzelnen gelten hier die folgenden Angaben:

Die Hauptkomponenten von Wasch- und Reinigungsmitteln können den folgenden Gruppen zugeordnet werden.

Tenside in der Form anionischer, nichtionischer, zwitterionischer und/oder kationischer Tensidverbindungen.

Sogenannte Builder-Komponenten, die einerseits als lösliche, andererseits als unlösliche feinstteilige Materialien zum Einsatz kommen und dabei anorganischer Natur und/oder organischer Natur sein können. Lösliche anorganische Buildermaterialien sind Tripolyphosphate, Pyrophosphate und dergleichen, lösliche organische Builder-Komponenten sind die eingangs erwähnten Polymerverbindungen, insbesondere vom Typ der Acrylsäure-Homo- und/oder -Copolymeren. Unlösliche Builder-Komponenten sind insbesondere die heute bekannten Zeolithe von Waschmittelqualität, unlösliche organische Builder-Komponenten sind beispielsweise feinteilige Ionenaustauscherharze.

Als Waschalkalien kommen insbesondere Soda, Wasserglas und vergleichbare Verbindungen in Betracht. Übliche Bleichmittel sind kristallwasserhaltige Perborate und/oder andere Aktivsauerstoffträger.

Weitere übliche Mischungsbestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln sind beispielsweise Stellmittel wie Natriumsulfat oder andere Salze, Aufheller, Enzyme, Schmutztragemittel, Bleichaktivatoren, Parfümstoffe und dergleichen.

Zur Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln, insbesondere von Textilwaschmitteln, und zwar sowohl von der Art der Spezialwaschmittel als auch der Art der Universalwaschmittel wird auf die umfangreiche einschlägige Literatur verwiesen, wie sie sich aus der Patent- und sonstigen Fachliteratur ergibt.

Beispiele

Beispiele 1 bis 5

Zur Herstellung von Textilwaschmitteln in Form der erfindungsgemäßen lagerstabil rieselfähigen Preßlinge werden in den in Tabelle 1 dargestellten Mischungsverhältnissen zwei zuvor getrennt gewonnene Mischungskomponenten miteinander vermischt und aufgearbeitet.

Die erste Mischungskomponente ist ein weitgehend niotensidfreies Turmsprühpulver auf Basis der folgenden Hauptkomponenten (Zahlenwerte jeweils angegeben in Gew.-%).

Tensidgemisch ca. 17,5%,
calcinierte Soda ca. 35%,
Zeolith NaA ca. 22%,
Acrylsäure-Copolymer (Sokalan®) ca. 10%,
Wasser ca. 10%,

zum Rest übliche Waschmittelhilfsstoffe.

Die zweite Mischungskomponente ist ein hoch-niotensidhaltiges Trägerbead, das aus den folgenden Hauptkomponenten zusammengesetzt ist.

Tensidgemisch ca. 22%,
Zeolith NaA ca. 55%,
Acrylsäure-Copolymer (Sokalan®) ca. 3%,
Wasser ca. 15%,

zum Rest Natriumsulfat und andere übliche Hilfsstoffe.

In der nachfolgenden eingehend beschriebenen Verfahrensweise werden die beiden Mischungsbestandteile zerkleinert und vermischt, dann wird die benötigte Menge Wasser und die in Tabelle 1 jeweils angegebene Menge an 55%iger wäßriger Paste von Alkylbenzolsulfonat zugepumpt. Abschließend wird in den Beispielen 1 bis 3 Natriumperboratmonohydrat zugefügt und kurz nachgemischt.

Das so angefallene rieselfähige Gut wird der homogenisierenden Verdichtung und Plastifizierung zugeführt. Die gebildete Masse wird strangförmig extrudiert, zu zylindrischen Granulatteilchen abgeschlagen, abgerundet

und aufgetrocknet.

Im einzelnen gelten die folgenden Angaben:

Vorgemisch-Herstellung

In einem Chargen-Mischer (20 Liter), ausgerüstet mit einem Messerkopf-Zerkleinerer wird das Turmpulver (TP)/Trägerbead (TB) aus der Produktion vorgelegt und ca. 0,5 min. vermischt. Bei laufendem Mischer und Messerkopf-Zerhacker wird die benötigte Wassermenge und anschließend die gesamte ABS-Paste über eine Schlitzdüse zugepumpt (ca. 2,5 min.). Abschließend wird erforderlichenfalls die gesamte Menge an Na-Perborat-Monohydrat hinzugefügt und ca. 1 min. nachgemischt. Das resultierende Vorgemisch ist rieselfähig und kann zur Beschickung der konti-Kneter-/Extruder-Anlage eingesetzt werden.

Kneter-Extruder/Granulierung

Das erhaltene Vorgemisch wird kontinuierlich einem Zweischnecken-Kneter/Extruder zugeführt, dessen Gehäuse einschließlich des Extruder-Granulierkopfes auf ca. 45 bis 50°C temperiert sind. Unter Schereinwirkung der Extruderschnecken wird das Vorgemisch plastifiziert und anschließend durch die Extruder-Kopf-Lochdüsenplatte zu feinen Strängen (1,0 und 1,2 mm Durchmesser) extrudiert, die nach dem Düsenaustritt mittels eines Abschlagmessers zu zylindrischen Pellets zerkleinert werden (Länge/Durchmesser-Verhältnis etwa 1).

Durch Einblasen von Kaltluft in den Granulier-Messerbereich wird das Granulat auf ca. 40 bis 45°C abgekühlt und gleichzeitig durch Entfernung von Oberflächenwasser das Verkleben der Pellets verhindert.

Rondierung

Das aus der Extruder-Granulierung anfallende feuchte Granulat wird in einem marktgängigen Rondiergerät vom Typ Marumerizer chargenweise bzw. kontinuierlich unter Zusatz von Zeolith Na-Pulver als Pudermittel abgerundet bzw. entgratet.

Durch Variation der Granulat-Verweilzeit im Rondiergerät und der Rotationsgeschwindigkeit der Gerätescheibe wird der gewünschte Abrundungsgrad eingestellt.

Granulat-Trocknung

Die feuchten Granulate aus dem Rondiergerät werden in einem Diskonti-Wirbelschichttrockner bei einer Zulufttemperatur von ca. 75 bis 80°C bis zu einer Produkttemperatur von ca. 55 bis 60°C getrocknet. Nach Abkühlung des Produktes auf ca. 30°C mit Kaltluft wird ein gut rieselfähiges Produkt erhalten.

Granulat-Siebung

Das sehr staubarme Produkt wird durch ein Sieb mit der Maschenweite 1,6 mm abgesiebt. Der Rückgut-Anteil oberhalb 1,6 mm lag in allen Fällen im Bereich von maximal 3%. Das gesiebte Gutkorn wird jeweils als Ausgangsbasis für die Abmischung von Waschmittellendprodukten eingesetzt.

Tabelle 1

Extrudierfähige Vorgemische	Beispiele 1	2	3	4	5
Zusammensetzung					
Turmpulver (Gew.-%)	50,3	50,3	51,12	60,91	62,6
Trägerbead	23,1	23,1	23,47	28,0	28,7
Na-Perborat-Monohydrat	16,0	16,0	16,27	—	—
ABS-Paste, 55%ig	8,55	8,55	4,06	8,57	4,19
Wasser (VE)	2,1	2,1	5,08	2,54	4,5
Extrusions-Bedingungen					
Extruder-Druck (bar)	100	115	80	107	95
Lochdüsen (mm)	1,2	1,0	1,2	4,0	1,2
Extruder-Durchsatz (kg/h)	60	55	50	47	40
Produkt-Austragstemperatur (°C)	53	50	46	43,5	41
Chargen-Rondierung					
Chargenzeit (min)	1	1	1	1	1
Rotor-Umfangsgeschwindigkeit (m/s)	30	30	30	30	30
Zeolith NaA-Pulver (Gew.-%)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Wirbelschichttrocknung					
Zulufttemperatur (°C)	75	75	75	75	75
max. Produkttemp. (°C)	60	60	60	60	60
Siebung					
Gutkorn Ausbeute	97	97	97	97	97
Gutkorn-Schüttgewicht	950	960	910	890	910

Beispiel 6

Gemäß der Verfahrensweise aus Beispielen 1 bis 5 wird ein niotensidfreies Turmpulver (ABS ca. 9%, calcinierte Soda ca. 25%, Zeolith NaA ca. 38%, Acrylsäure-Copolymer ca. 8%, Wasser ca. 15%, zum Rest übliche Waschmittelbestandteile) in einer Einsatzmenge von 88,5 Gew.-% mit 2,5 Gew.-% Wasser, 5 Gew.-% Niotensid auf Basis Fettsäureethoxylat (Dehydol LST 80/20) und 4 Gew.-% 55%iger ABS-Na-Paste versetzt und aufgearbeitet.

Es werden lagerstabil rieselfähige Granulatkugeln mit Gutkorn-Schüttgewichten im Bereich von 900 bis 950 erhalten.

Beispiel 7

Wird ein Wirkstoffgemisch aus Turmpulver und Trägerbead analog den Beispielen 1 bis 5 aufgearbeitet, jetzt jedoch als Plastifizierungsmittel eine 40%ige Lösung des Acrylsäure-Copolymeren (Handelsprodukt Sokalan CP 5®) in einer Menge von ca. 4,5 Gew.-% unter zusätzlicher Wasserbeigabe zur Plastifizierung (ca. 6 Gew.-%) verwendet, werden wiederum lagerstabil rieselfähige und gleichwohl gut wasserlösliche Granulate in Kugelform erhalten.

Beispiel 8

Im Sinne der Lehre der Beispiele 1 bis 5 werden die folgenden Mischungskomponenten eingesetzt:

Rieselfähiges Turmpulver auf Basis der folgenden Hauptkomponenten: ca. 22% Tensidgemisch, ca. 2,5% Na-Seife auf Talgbasis, ca. 15% calcinierte Soda, ca. 7% Wasserglas, ca. 26,5% Zeolith NaA, ca. 7,5% Acrylsäure-Copolymeres, ca. 12% Wasser, zum Rest übliche Beistoffe.

Niotensidreiches Trägerbead auf Basis der folgenden Hauptkomponenten: ca. 22% Tensidgemisch, Na-Seife auf Talgbasis ca. 2%, Zeolith NaA ca. 55%, Acrylsäure-Copolymeres ca. 3%, Wasser ca. 15%.

Das gemäß der Arbeitsanweisung aus Beispielen 1 bis 5 zerkleinerte und vermischte Gut wird mit ca. 11% (bezogen auf Gesamtgemisch) an 60%iger ABS-Paste versetzt und homogenisiert. Das entstehende Material wird durch Verketten plastifizierend verdichtet und formgebend verpreßt. Es fallen lagerbeständig riesel- und schüttfähige, gut einspülbare Granulatpreßlinge in Kugelform mit Schüttdichten im Bereich von 900 bis 950 g/l an.

Beispiel 9

Ein phosphorfreies und pH-neutrales Spezialwaschmittel-Teilturmpulver etwa folgender Zusammensetzung
Tensidgemisch 16%,
Seife 2,8%,

Zeolith 16,0%,
Sokalan CP 5 3,2%,
Na₂SO₄ 58%

Rest übliche Kleinkomponenten,

wird mit 5 Gew.-% ABS-Paste (40%ig) intensiv vermischt und anschließend in einem Extruder zunächst plastifiziert und dann durch eine Lochscheibe mit 1,2 mm Düsenbohrungen extrudiert. Die Temperatur wird durch Temperierung des Mantels so geführt, daß Produkttemperaturen von 45 bis 50°C eingestellt werden. Die aus der Düsenplatte austretenden verdichteten Massestränge werden durch umlaufende Messer abgeschnitten und dabei zylinderförmige Partikel mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von ca. 1 gewonnen. Die noch warmen Partikel werden in einem Marumerizer unter Zusatz von ca. 2% Zeolith NaA-Pulver verrundet und wie zuvor beschrieben in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Nach Trocknung werden Produkte mit Schüttgewichten zwischen ca. 850 und 920 g/l erhalten — das jeweilige Schüttgewicht ist vom Ausmaß der Verrundung abhängig.

Die Aufbereitung mit ca. 3% praxisüblicher Waschmittel-Kleinkomponenten (Parfüm, Enzym, gegebenenfalls Farbsprenkel) führt zu keiner wesentlichen Veränderung der Schüttgewichte.

Beispiel 10

Ein Gemisch aus 20% Tensiden, 25% Soda und 40% Zeolith sowie mehreren Kleinkomponenten wird in einem Mischer aufbereitet und danach mit ca. 5% einer 55%igen ABS-Paste bedüst. Erforderlichenfalls werden noch geringfügige zusätzliche Wassermengen nachgegeben, um dem Stoffgemisch den erforderlichen Feuchtegehalt zu verleihen, der zur verdichtenden Plastifizierung im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre erforderlich ist.

Diese Plastifizierung unter Verdichtung und Verpressung der verdichteten Masse erfolgt in einer Pelletpresse. Im einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen.

Das wie zuvor beschrieben hergestellte Vorgemisch wird über eine Förderschnecke in den Ringraum der Pelletpresse eingetragen. Die Presse besteht aus einer rotierenden Hohlwalze, in die — über den gesamten Umfang verteilt — radiale Bohrungen eingebracht sind. In dieser Ringmatrize ist eine Preßrolle exzentrisch angeordnet. Bei den Versuchen wird eine Ringmatrize mit einem Durchmesser von ca. 80 mm und ca. 500 Bohrungen verwendet. Der Bohrungsdurchmesser liegt bei 1,5 mm.

Durch die Schneckendosierung wird eine kontinuierliche Zuführung des Produktes erreicht. Im Spalt zwischen der Walze und der Matrize wird das Produkt verdichtet. Bei Erreichen des durch die Extrudierbarkeit der Masse definierten Druckes wird das Produkt durch die radialen Kanäle der Matrize gedrückt und der gesamte Strang um die entsprechende Länge ausgeschoben. Durch ein an der Außenseite der Matrize angebrachtes Messer wird der Strang jeweils in einer Länge von ca. 1,5 mm abgeschnitten. Die so erzeugten zylindrischen Granulate werden in einem weiteren Verfahrensschritt abgerundet.

Dieses erfolgt durch eine Abrollbewegung in einem Rondiergerät. Je nach Verweilzeit (zwischen 15 und 120 Sekunden) in diesem Rondiergerät werden entweder nur an den Ecken abgerundete oder kugelförmige Granulate erhalten.

Werden im Verrundungsschritt ca. 3% eines anorganischen Puderstoffes — z. B. Zeolith NaA — zugesetzt, so kann die Festigkeit der Granulate noch verbessert werden.

Durch eine anschließende Trocknung in einem Wirbelschichttrockner wird das für die Granulation erforderliche Wasser wieder abgetrennt.

Es werden abriebstabile und sehr gut rieselfähige Granulate mit einem Schüttgewicht der trockenen Produkte bei ca. 950 g/l erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verdichteten Feststoff-Granulaten vorbestimmter Teilchengröße aus Gemischen wenigstens anteilsweise fester feinteiliger Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln für Haushalt und Gewerbe, insbesondere Waschmitteln für die Textilwäsche, dadurch gekennzeichnet, daß man das gegebenenfalls eingemischte flüssige Inhaltsstoffe enthaltende Feststoffgemisch unter Zusatz von wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln zu einer homogenen, formgebend verpreßbaren Masse aufarbeitet, diese Masse über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension strangförmig verpreßt, die austretenden verdichteten Materialstränge auf die vorbestimmte Granulatdimension ablängt und gewünschtenfalls die noch plastischen Granulatteilchen formgebend abrundet, bevor sie erforderlichenfalls mit weiteren Wirkstoffen beaufschlagt und/oder zum kornförmigen rieselfähigen Granulat aufgetrocknet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Plastifizier- und/oder Gleitmittel pastöse bis fließfähige Zubereitungen auf Basis wasserlöslicher bzw. wasseremulgierbarer Polymerverbindungen und/oder tensidischer Komponenten einsetzt, wobei entsprechende wäßrige und/oder wasser-mischbare Zubereitungen bevorzugt sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man übliche Polymere oder tensidische Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln in vorzugsweise hochkonzentrierter Abmischung mit Wasser und/oder wasserlöslichen organischen Flüssigphasen als Plastifizier- und/oder Gleitmittel einsetzt, wobei pastenförmige oder gelartige Zubereitungsformen mit Schmiercharakter bevorzugt sein können.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nichtionische und/oder anionische Tenside bzw. Tensidzubereitungen insbesondere als hochkonzentrierte Pasten und/oder konzentrierte Lösungen

von Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs bevorzugt des Textilwaschmittel-Bereichs als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens etwa 40 Gew.-%ige, vorzugsweise wenigstens etwa 50 Gew.-%ige Tensidpasten bzw. -gele, die auch lösliche Polymerverbindungen enthalten können als Gleit- und/oder Plastifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei üblicherweise diese Pasten in Mengen nicht über etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise von höchstens etwa 10 Gew.-% — bezogen jeweils auf Gesamt Mischung — eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die plastifizierenden Hilfsmittel und gegebenenfalls zusätzlich geringe Flüssiganteile in solcher Menge einsetzt, daß insbesondere mittels Verkneten und gegebenenfalls einer mäßigen Temperaturanhebung im Mehrstoffgemisch die verdichtete formgebend verpreßbare und schneidfähige Beschaffenheit eingestellt, gleichzeitig seine Klebrigkeit aber so beschränkt wird, daß eine Verklebung der primär anfallenden Granulatformlinge miteinander verhindert werden kann.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die homogen verdichtete plastifizierte Masse mittels Extruderschnecken durch Lochdüsenplatten preßt und die austretenden Materialstränge mittels hochtouriger Messer-Abschlageinrichtungen ablängt oder aber die homogen verdichtete Masse in Pelletpressen oder vergleichbaren Granuliertvorrichtungen zum Granulat aufarbeitet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verpressung unter Einsatz stark erhöhter Drücke, vorzugsweise bei oder oberhalb 50 bar, insbesondere im Bereich von wenigstens etwa 100 bar und bei mäßig angehobenen Massetemperaturen z. B. im Bereich von 45 bis 60°C durchführt und durch Schockkühlung — insbesondere mittels Kaltluft — die austretenden plastifizierten Stränge vor und/oder während ihrer Zerteilung wenigstens oberflächlich abkühlt und antrocknet.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß im zu verdichtenden Stoffgemisch Mischungskomponenten mitverwendet werden, die durch immobilisierende Bindung eingesetzter Flüssiganteile, z. B. durch Bindung von Wasser als Kristallwasser, zur internen Trocknung des verdichteten Granulatkorns beitragen.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Granulat-Schüttgewichte von wenigstens 700 g/l, vorzugsweise von wenigstens 750 g/l eingestellt werden, wobei die bevorzugten Schüttgewichte von Granulaten für den Bereich der Textilwaschmittel bei Werten oberhalb 800 g/l z. B. im Bereich von etwa 850 bis 1000 g/l liegen.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß kugelförmig und/oder zylinderartig abgerundete Granulatkörner ausgebildet werden, die ein vorgegebenes Größenverteilungsspektrum erfüllen, bevorzugt aber eine im wesentlichen einheitliche Größe aufweisen, die z. B. im Durchmesser- und/oder Längenbereich von etwa 0,3 bis 20 mm, vorzugsweise von etwa 0,8 bis 3 mm liegen kann.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die verpreßten plastifizierten Granulat-Rohlinge vor, während oder nach der Abrundung mit einem feinstteiligen Trockenpulver beaufschlagt werden, das selber ein Inhaltsstoff des Fertigprodukts sein kann, wobei im Rahmen der Fertigung von Textilwaschmitteln Zeolith NaA in Waschmittelqualität als Trockenpulver bevorzugt ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulat-Trocknung bei maximalen Produkttemperaturen von etwa 55 bis 60°C und bevorzugt bei einer Zulufttemperatur von maximal etwa 75 bis 80°C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß empfindliche Rezepturbestandteile dem Granulat nach dessen Bildung zugegeben, z. B. aufgesprüht und/oder zugemischt werden.

15. Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 14 zur Herstellung im wesentlichen verklebungsfreier, schütt- und rieselfähig lagerstabiler Wasch- und Reinigungsmittel-Konzentrate, insbesondere entsprechender Hochkonzentrate für Textilwaschmittel mit deutlich überhöhtem Gehalt an Waschmittelinhaltsstoffen, insbesondere an waschaktiven Tensidverbindungen.

16. Ausführungsform nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß Textilwaschmittelkonzentrate mit Tensidgehalten bis etwa 35 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 15 bis 25 Gew.-% hergestellt werden, die insbesondere Abmischungen von Aniontensiden und nichtionischen Tensidverbindungen als tensidische Inhaltsstoffe aufweisen.

17. Auf Schüttgewichte von wenigstens 700 g/l verdichtete Preßlinge in rieselfähiger Kornform, enthaltend wenigstens anteilig feste Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln für Haushalt und/oder Gewerbe in inniger Abmischung mit aufgetrockneten wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Mischungskomponenten, die als konzentrierte Zubereitung in Wasser und/oder wassermischbaren Flüssigphasen Schmiercharakter besitzen.

18. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie Schüttgewichte von wenigstens 750 g/l, bevorzugt des Bereiches von wenigstens etwa 800 g/l aufweisen, wobei Preßlinge für den Einsatz in Textilwaschmitteln Schüttgewichte im Bereich von etwa 800 bis 1000 g/l besitzen.

19. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Mischungskomponenten im aufgetrockneten Preßling Binderfunktion aufweisen und bevorzugt homogen in der Kornstruktur verteilt sind.

20. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wenigstens staubarme Preßlinge mit mittlerer Teilchengröße im Bereich von etwa 0,2 bis 20 mm, vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm ausgebildet sind.

21. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens partiell abgerundete Kornform, vorzugsweise zylindrische und/oder annähernd bis vollständige Kugelform bei einheitlichem oder unterschiedlichem Kugelradius aufweisen.

22. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aufgetrocknete Komponente mit Bindemittelcharakter Tenside und/oder wasserlösliche bzw. wasseremulgierbare Polymerverbindungen enthalten.

23. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Inhaltsstoffen von Textilwaschmitteln aufgebaut sind und dabei bevorzugt die wenigstens überwiegende Menge — bezogen auf Gesamtgewicht — des gebrauchsfertigen Waschmittelgemisches ausmachen. 5

24. Wasch- und/oder Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe in schütt- und rieselfähiger Granulatform, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens anteilsweise aus verdichteten, Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenden Feststoffgranulaten bestehen, die nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt worden sind. 10

25. Granulierte Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie — bezogen auf die Raumform und/oder die Auswahl der zum Granulat verdichteten Inhaltsstoffe — nur ein im wesentlichen gleichförmiges Granulatgut aufweisen oder aber wenigstens zwei unterschiedliche Granulat-typen enthalten, die bevorzugt in homogener Mischung vorliegen und dabei insbesondere so aufeinander abgestimmt sind, daß spontane Entmischungen in Lagerung und/oder Vertrieb entfallen. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 3,926,253 A1
[Claims only, as requested]

DE 39 26 253 A1

* * *

Claims

1. Method for the production of compressed solid granulates of predetermined particle size from mixtures of at least partially solid, fine-grained ingredients of laundering and/or cleaning agents for household and industry, especially detergents for textile laundry characterized in that the solid mixture (optionally containing mixed-in liquid ingredients shaped, with the addition of water-soluble, water-emulsifiable, and/or water-dispersible plasticizer and/or lubricants, into a homogeneous, compressible mass) is pressed through hole molds with openings that have the predetermined granulate dimension to form strands, the exiting, compressed material strands are shortened to the predetermined granulate dimension and optionally, the still plastic granulate particles are rounded before they are combined, if necessary, with other active ingredients and/or are dried to the bead-shaped, pourable granulate.

2. Method according to Claim 1, characterized in that as plasticizer and/or lubricant, pasty to pourable formulations on a base of water-soluble or water-emulsifiable polymer compounds and/or surfactant components are used, whereby corresponding aqueous and/or water-miscible formulations are preferred.

3. Method according to Claims 1 and 2, characterized in that customary polymers or surfactant ingredients of laundering and/or cleaning agents in preferably highly concentrated mixture with water and/or water-soluble organic liquid phases are used as plasticizer and/or lubricant, whereby pasty or gel-like formulation types with a greasy character may be preferred.

4. Method according to Claims 1-3, characterized in that nonionic and/or anionic surfactants or surfactant formulations especially preferred in the field of textile detergents as highly concentrated pastes and/or concentrated solutions of polymer compounds of natural and/or synthetic origin are used as plasticizer and/or lubricant.

5. Method according to Claims 1-4, characterized in that at least approximately 40 wt%, preferably at least approximately 50 wt% surfactant pastes or gels that also may contain soluble polymer compounds as lubricant and/or plasticizer are used, whereby customarily, these pastes are used in quantities not greater than approximately 12 wt%, preferably approximately 10 wt% at most, relative in each case to the total mixture.

6. Method according to Claims 1-5, characterized in that the plasticizing aid and optionally additional small liquid portions are used in quantities such that especially by kneading

and optionally by moderately raising the temperature in the multiple substance mixture, the compressed, moldable, and cuttable constitution is established, but simultaneously its stickiness is limited such that adhesion of the primary accumulating granulate molded bodies to one another can be prevented.

7. Method according to Claims 1-6, characterized in that the homogeneously compressed plasticized mass is pressed through hole nozzle plates using extruder worms, and the exiting material strands are shortened by means of high-speed knife cutting devices or the homogeneously compressed mass is shaped into granulate in pellet presses or comparable granulation devices.

8. Method according to Claims 1-7, characterized in that the compression is carried out using greatly increased pressures, preferably at or above 50 bar, especially in the range of at least approximately 100 bar, and with moderately raised mass temperatures, for example in the range of 45-60°C, and through shock cooling--especially using cold air--the exiting plasticized strands are at least superficially cooled and dried before and/or while they are cut.

9. Method according to Claims 1-8, characterized in that in the material mixture to be compressed, mixture components are also used that contribute to the internal drying of the compressed granulate bead by immobilizing binding of liquid portions used, for example, by binding water as water of constitution.

10. Method according to Claims 1-9, characterized in that granulate apparent densities of at least 700 g/L, preferably at least 750 g/L are used whereby the preferred apparent densities of granulate particles for the field of textile detergents are at values above 800 g/L, for example, in the range of approximately 850-1000 g/L.

11. Method according to Claims 1-10, characterized in that spherically and/or cylindrically rounded granulate beads are formed that fulfill a predetermined size distribution spectrum, but preferably have an essentially uniform size that can range, for example, in diameter and/or length from approximately 0.3-20 mm, preferably approximately 0.8-3 mm.

12. Method according to Claims 1-11, characterized in that the compressed plasticized granulate raw bodies are combined before, during or after rounding with a fine-grained dry powder that itself can be an ingredient of the finished product, whereby in the context of the manufacture of textile detergents, zeolite NaA is preferred in detergent quality as dry powder.

13. Method according to Claims 1-12, characterized in that the granulate drying is carried out at maximum product temperatures of approximately 55-60°C and preferably with an added air temperature of approximately 75-80°C maximum.

14. Method according to Claims 1-13, characterized in that sensitive formula components are added to the granulate after it is formed, for example, sprayed on and/or mixed in.

15. Application of the method according to Claims 1-14 for the production in essentially nonclumping, pourable textile laundering and cleaning agent concentrates that are stable in storage, especially appropriately highly concentrated agents for textile detergents with significantly increased content of detergent ingredients, especially washing-active surfactant compounds.

16. Embodiment form according to Claim 15, characterized in that textile detergent concentrates are produced with surfactant contents up to approximately 35 wt%, preferably in the range of approximately 15-25 wt%, that have especially mixtures of anionic surfactants and nonionic surfactant compounds as surfactant ingredients.

17. Pressed bodies in pourable bead form, compressed to apparent densities of at least 700 g/L containing at least portions of solid ingredients of laundering and/or cleaning agents for household and/or industry in homogeneous mixture with dried water-soluble, water-emulsifiable and/or water-dispersible mixture components that have a greasy character as concentrated formulation in water and/or water-miscible liquid phases.

18. Compressed bodies according to Claim 17, characterized in that they have an apparent density of at least 750 g/L, preferably in the range of at least approximately 800 g/L, whereby pressed bodies for use in textile detergents have apparent densities in the range of approximately 800-1000 g/L.

19. Compressed bodies according to Claims 17 and 18, characterized in that the water-soluble, water-emulsifiable, and/or water-dispersible mixture components have a binder function in the dried pressed body and are preferably distributed homogeneously in the bead structure.

20. Compressed bodies according to Claims 17-19, characterized in that they are shaped as at least low-dust pressed bodies with a mean particle size in the range of approximately 0.2-20 mm, preferably approximately 0.5-5 mm, and especially in the range of approximately 0.8-3 mm.

21. Compressed bodies according to Claims 17-20, characterized in that they have at least a partially rounded bead shape, preferably cylindrical and/or almost to completely spherical with a uniform or different sphere radius.

22. Compressed bodies according to Claims 17-21, characterized in that they contain as dried components with binding character, surfactants and/or water-soluble or water-emulsifiable polymer compounds.

23. Compressed bodies according to Claims 17-22, characterized in that they are made from ingredients of detergents and constitute preferably the least predominant quantity--relative to the total weight--of the ready-to-use detergent mixture.

24. Laundering and/or cleaning agents for household and industry in pourable granulate form, characterized in that they at least partially consist of compressed solid granulates

containing ingredients of laundering and cleaning agents that have been produced according to the method of Claims 1-14.

25. Granulated laundering and cleaning agents according to Claim 24, characterized in that they--relative to the three-dimensional shape and/or the choice of the ingredients to be compressed into granulate--only have substantially regularly shaped granulate material or at least contain two different granulate types that preferably are present in a homogeneous mixture and in the process are so matched to one another that spontaneous demixing in storage and/or sales is eliminated.

Zeolith 16,0%,
Sokalan CP 5[®] 3,2%,
Na₂SO₄ 58%

Rest übliche Kleinkomponenten,
wird mit 5 Gew.-% ABS-Paste (40%ig) intensiv vermischt und anschließend in einem Extruder zunächst 5
plastifiziert und dann durch eine Lochscheibe mit 1,2 mm Düsenbohrungen extrudiert. Die Temperatur wird
durch Temperierung des Mantels so geführt, daß Produkttemperaturen von 45 bis 50°C eingestellt werden. Die
aus der Düsenplatte austretenden verdichteten Massestränge werden durch umlaufende Messer abgeschnitten
und dabei zylinderförmige Partikel mit einem Länge/Durchmesser-Verhältnis von ca. 1 gewonnen. Die noch 10
warmen Partikel werden in einem Marumerizer unter Zusatz von ca. 2% Zeolith NaA-Pulver verrundet und wie
zuvor beschrieben in einem Wirbelschichttrockner getrocknet. Nach Trocknung werden Produkte mit Schüttge-
wichten zwischen ca. 850 und 920 g/l erhalten — das jeweilige Schüttgewicht ist vom Ausmaß der Verrundung
abhängig.

Die Aufbereitung mit ca. 3% praxisüblicher Waschmittel-Kleinkomponenten (Parfüm, Enzym, gegebenenfalls 15
Farbsprenkel) führt zu keiner wesentlichen Veränderung der Schüttgewichte.

Beispiel 10

Ein Gemisch aus 20% Tensiden, 25% Soda und 40% Zeolith sowie mehreren Kleinkomponenten wird in 20
einem Mischer aufbereitet und danach mit ca. 5% einer 55%igen ABS-Paste bedüst. Erforderlichenfalls werden
noch geringfügige zusätzliche Wassermengen nachgegeben, um dem Stoffgemisch den erforderlichen Feuchte-
gehalt zu verleihen, der zur verdichtenden Plastifizierung im Sinne der erfindungsgemäßen Lehre erforderlich
ist.

Diese Plastifizierung unter Verdichtung und Verpressung der verdichteten Masse erfolgt in einer Pelletpresse.
Im einzelnen wird dabei wie folgt vorgegangen. 25

Das wie zuvor beschrieben hergestellte Vorgemisch wird über eine Förderschnecke in den Ringraum der
Pelletpresse eingetragen. Die Presse besteht aus einer rotierenden Hohlwalze, in die — über den gesamten
Umfang verteilt — radiale Bohrungen eingebracht sind. In dieser Ringmatrize ist eine Preßrolle exzentrisch
angeordnet. Bei den Versuchen wird eine Ringmatrize mit einem Durchmesser von ca. 80 mm und ca. 500
Bohrungen verwendet. Der Bohrungsdurchmesser liegt bei 1,5 mm. 30

Durch die Schneckendosierung wird eine kontinuierliche Zuführung des Produktes erreicht. Im Spalt zwi-
schen der Walze und der Matrize wird das Produkt verdichtet. Bei Erreichen des durch die Extrudierbarkeit der
Masse definierten Druckes wird das Produkt durch die radialen Kanäle der Matrize gedrückt und der gesamte
Strang um die entsprechende Länge ausgeschoben. Durch ein an der Außenseite der Matrize angebrachtes
Messer wird der Strang jeweils in einer Länge von ca. 1,5 mm abgeschnitten. Die so erzeugten zylindrischen 35
Granulate werden in einem weiteren Verfahrensschritt abgerundet.

Dieses erfolgt durch eine Abrollbewegung in einem Rondiergerät. Je nach Verweilzeit (zwischen 15 und 120
Sekunden) in diesem Rondiergerät werden entweder nur an den Ecken abgerundete oder kugelförmige Granu-
late erhalten.

Werden im Verrundungsschritt ca. 3% eines anorganischen Puderstoffes — z. B. Zeolith NaA — zugesetzt, so 40
kann die Festigkeit der Granulate noch verbessert werden.

Durch eine anschließende Trocknung in einem Wirbelschichttrockner wird das für die Granulation erforderliche
Wasser wieder abgetrennt.

Es werden abriebstabile und sehr gut rieselfähige Granulate mit einem Schüttgewicht der trockenen Produkte 45
bei ca. 950 g/l erhalten.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verdichteten Feststoff-Granulaten vorbestimmter Teilchengröße aus 50
Gemischen wenigstens anteilsweise fester feinteiliger Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln
für Haushalt und Gewerbe, insbesondere Waschmitteln für die Textilwäsche, dadurch gekennzeichnet, daß
man das gegebenenfalls eingemischte flüssige Inhaltsstoffe enthaltende Feststoffgemisch unter Zusatz von
wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Plastifizier- und/oder Gleitmitteln
zu einer homogenen, formgebend verpreßbaren Masse aufarbeitet, diese Masse über Lochformen mit
Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension strangförmig verpreßt, die austretenden verdichte- 55
ten Materialstränge auf die vorbestimmte Granulatdimension ablängt und gewünschtenfalls die noch
plastischen Granulatteilchen formgebend abrundet, bevor sie erforderlichenfalls mit weiteren Wirkstoffen
beaufschlagt und/oder zum kornförmigen rieselfähigen Granulat aufgetrocknet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Plastifizier- und/oder Gleitmittel 60
pastöse bis fließfähige Zubereitungen auf Basis wasserlöslicher bzw. wasseremulgierbarer Polymerverbin-
dungen und/oder tensidischer Komponenten einsetzt, wobei entsprechende wäßrige und/oder wasser-
mischbare Zubereitungen bevorzugt sind.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man übliche Polymere oder tensidische 65
Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln in vorzugsweise hochkonzentrierter Abmischung mit
Wasser und/oder wasserlöslichen organischen Flüssigphasen als Plastifizier- und/oder Gleitmittel einsetzt,
wobei pastenförmige oder gelartige Zubereitungsformen mit Schmiercharakter bevorzugt sein können.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß nichtionische und/oder anionische Tenside
bzw. Tensidzubereitungen insbesondere als hochkonzentrierte Pasten und/oder konzentrierte Lösungen

von Polymerverbindungen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs bevorzugt des Textilwaschmittel-Bereichs als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens etwa 40gew.-%ige, vorzugsweise wenigstens etwa 50gew.-%ige Tensidpasten bzw. -gele, die auch lösliche Polymerverbindungen enthalten können als Gleit- und/oder Plastifizierungsmittel eingesetzt werden, wobei üblicherweise diese Pasten in Mengen nicht über etwa 12 Gew.-%, vorzugsweise von höchstens etwa 10 Gew.-% — bezogen jeweils auf Gesamt Mischung — eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die plastifizierenden Hilfsmittel und gegebenenfalls zusätzlich geringe Flüssiganteile in solcher Menge einsetzt, daß insbesondere mittels Verkneten und gegebenenfalls einer mäßigen Temperaturanhebung im Mehrstoffgemisch die verdichtete formgebend verpreßbare und schneidfähige Beschaffenheit eingestellt, gleichzeitig seine Klebrigkeit aber so beschränkt wird, daß eine Verklebung der primär anfallenden Granulatformlinge miteinander verhindert werden kann.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die homogen verdichtete plastifizierte Masse mittels Extruderschnecken durch Lochdüsenplatten preßt und die austretenden Materialstränge mittels hochtouriger Messer-Abschlageinrichtungen ablängt oder aber die homogen verdichtete Masse in Pelletpressen oder vergleichbaren Granuliertorrichtungen zum Granulat aufarbeitet.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verpressung unter Einsatz stark erhöhter Drücke, vorzugsweise bei oder oberhalb 50 bar, insbesondere im Bereich von wenigstens etwa 100 bar und bei mäßig angehobenen Massetemperaturen z. B. im Bereich von 45 bis 60°C durchführt und durch Schockkühlung — insbesondere mittels Kaltluft — die austretenden plastifizierten Stränge vor und/oder während ihrer Zerteilung wenigstens oberflächlich abkühlt und antrocknet.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß im zu verdichtenden Stoffgemisch Mischungskomponenten mitverwendet werden, die durch immobilisierende Bindung eingesetzter Flüssiganteile, z. B. durch Bindung von Wasser als Kristallwasser, zur internen Trocknung des verdichteten Granulatkorns beitragen.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Granulat-Schüttgewichte von wenigstens 700 g/l, vorzugsweise von wenigstens 750 g/l eingestellt werden, wobei die bevorzugten Schüttgewichte von Granulaten für den Bereich der Textilwaschmittel bei Werten oberhalb 800 g/l z. B. im Bereich von etwa 850 bis 1000 g/l liegen.

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß kugelförmig und/oder zylinderartig abgerundete Granulatkörner ausgebildet werden, die ein vorgegebenes Größenverteilungsspektrum erfüllen, bevorzugt aber eine im wesentlichen einheitliche Größe aufweisen, die z. B. im Durchmesser- und/oder Längenbereich von etwa 0,3 bis 20 mm, vorzugsweise von etwa 0,8 bis 3 mm liegen kann.

12. Verfahren nach Anspruch 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die verpreßten plastifizierten Granulat-Rohlinge vor, während oder nach der Abrundung mit einem feinstteiligen Trockenpulver beaufschlagt werden, das selber ein Inhaltsstoff des Fertigprodukts sein kann, wobei im Rahmen der Fertigung von Textilwaschmitteln Zeolith NaA in Waschmittelqualität als Trockenpulver bevorzugt ist.

13. Verfahren nach Anspruch 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Granulat-Trocknung bei maximalen Produkttemperaturen von etwa 55 bis 60°C und bevorzugt bei einer Zulufttemperatur von maximal etwa 75 bis 80°C durchgeführt wird.

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß empfindliche Rezepturbestandteile dem Granulat nach dessen Bildung zugegeben, z. B. aufgesprüht und/oder zugemischt werden.

15. Anwendung des Verfahrens nach den Ansprüchen 1 bis 14 zur Herstellung im wesentlichen verklebungsfreier, schütt- und rieselfähig lagerstabiler Wasch- und Reinigungsmittel-Konzentrate, insbesondere entsprechender Hochkonzentrate für Textilwaschmittel mit deutlich überhöhtem Gehalt an Waschmittelinhaltsstoffen, insbesondere an waschaktiven Tensidverbindungen.

16. Ausführungsform nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß Textilwaschmittelkonzentrate mit Tensidgehalten bis etwa 35 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von etwa 15 bis 25 Gew.-% hergestellt werden, die insbesondere Abmischungen von Aniontensiden und nichtionischen Tensidverbindungen als tensidische Inhaltsstoffe aufweisen.

17. Auf Schüttgewichte von wenigstens 700 g/l verdichtete Preßlinge in rieselfähiger Kornform, enthaltend wenigstens anteilig feste Inhaltsstoffe von Wasch- und/oder Reinigungsmitteln für Haushalt und/oder Gewerbe in inniger Abmischung mit aufgetrockneten wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Mischungskomponenten, die als konzentrierte Zubereitung in Wasser und/oder wassermischbaren Flüssigphasen Schmiercharakter besitzen.

18. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie Schüttgewichte von wenigstens 750 g/l, bevorzugt des Bereiches von wenigstens etwa 800 g/l aufweisen, wobei Preßlinge für den Einsatz in Textilwaschmitteln Schüttgewichte im Bereich von etwa 800 bis 1000 g/l besitzen.

19. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserlöslichen, wasseremulgierbaren und/oder wasserdispergierbaren Mischungskomponenten im aufgetrockneten Preßling Binderfunktion aufweisen und bevorzugt homogen in der Kornstruktur verteilt sind.

20. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie als wenigstens staubarme Preßlinge mit mittlerer Teilchengröße im Bereich von etwa 0,2 bis 20 mm, vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von etwa 0,8 bis 3 mm ausgebildet sind.

21. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens partiell abgerundete Kornform, vorzugsweise zylindrische und/oder annähernd bis vollständige Kugelform bei einheitlichem oder unterschiedlichem Kugelradius aufweisen.

22. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß sie als aufgetrocknete Komponente mit Bindemittelcharakter Tenside und/oder wasserlösliche bzw. wasseremulgierbare Polymerverbindungen enthalten.

23. Verdichtete Preßlinge nach Anspruch 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Inhaltsstoffen von Textilwaschmitteln aufgebaut sind und dabei bevorzugt die wenigstens überwiegende Menge — bezogen auf Gesamtgewicht — des gebrauchsfertigen Waschmittelgemisches ausmachen. 5

24. Wasch- und/oder Reinigungsmittel für Haushalt und Gewerbe in schütt- und rieselfähiger Granulatform, dadurch gekennzeichnet, daß sie wenigstens anteilsweise aus verdichteten Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln enthaltenden Feststoffgranulaten bestehen, die nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 14 hergestellt worden sind. 10

25. Granulierte Wasch- und Reinigungsmittel nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß sie — bezogen auf die Raumform und/oder die Auswahl der zum Granulat verdichteten Inhaltsstoffe — nur ein im wesentlichen gleichförmiges Granulatgut aufweisen oder aber wenigstens zwei unterschiedliche Granulat-typen enthalten, die bevorzugt in homogener Mischung vorliegen und dabei insbesondere so aufeinander abgestimmt sind, daß spontane Entmischungen in Lagerung und/oder Vertrieb entfallen. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65